

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066607

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

---

(21)Application number : 03-257197

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.09.1991

(72)Inventor : FUJITA RYOICHI  
OKADO KENJI

---

(54) TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable picture image density and picture having a high quality for long period by allowing to contain specified titanium fine particulates.

CONSTITUTION: In a color toner consisting at least resin particles with colorant and addition agent, a degree of conversion to hydrophobicity is to be 20-80 %, particle diameter is to be 0.01-0.2  $\mu$  m and is to contain titanium fine particulate treated at the surface in hydrolysing an oxidized fat. Also when a titanium particulate are electrostatically charged by friction with iron powder, it is preferable to be charged in reversed polarity to the toner. As the titanium particulates are thus treated at the surface in dispersing in an aqueous system so as to mechanically make primary particulate diameter, it hardly generate combining between particulates than in gaseous phase and repulsive function in charging by the treatment act on, and the titanium fine particulates are treated at the surface at the state of the primary particulates and flowability granting ability can be enough obtained.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 6 6 6 0 7

(43) 公開日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 3 月 1 9 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G 9/08		7144-2H	G03G 9/08	374
		7144-2H		371

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 2 5 7 1 9 7	(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 0 0 7 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
(22) 出願日	平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 9 月 1 0 日	(72) 発明者	藤田 亮一 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	岡戸 謙次 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ ヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【構成】 疎水化度が 2 0 ~ 8 0 %、粒径が 0 . 0 1 ~ 0 . 2  $\mu$  m であり、水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら表面処理されたチタン微粒子を含有するトナー。

【効果】 種々の環境において長期にわたって安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】疎水化度が 20～80%、粒径が 0.01～0.2  $\mu\text{m}$  であり、水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら表面処理されたチタン微粒子を含有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】チタン微粒子を鉄粉と摩擦帯電させた時、トナーとは逆極性に帯電することを特徴とする請求項 1 記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための乾式電子写真用カラー現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち米国特許第 2, 297, 691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第 2, 221, 776 号明細書に記載されている粉末雲法、同第 2, 618, 552 号明細書に記載されているカスケード現像法、同第 2, 874, 063 号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第 3, 909, 258 号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られている。

【0006】これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、また磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。更に二成分系現像剤を用いる方式の場合には、これらトナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】上記に示される現像法を用い紙などの最終複写画像形成部材上に形成されたトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol. 22, No. 1 (1983) や「電子写真学会誌」Vol. 25, No. 1, P52 (1986) の如く色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることはなく、また、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】その方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】この様にして鮮明なフルカラー画像を得る上で、多くの場合用いられる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】今日上記の様な問題に対してはキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或いはトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討さらには母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0015】例えば帯電性微粒子の如き帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭 52-32256 号公報、特開昭 56-64352 号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、また特開昭 61-160760 号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】さらに上記の如き帯電補助剤を添加する方法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力或いは、ファンデルワールス力等に

10

20

30

40

50

よりトナー粒子表面に付着せしめる手法等が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、またトナー粒子に未付着で添加剤同志が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きい程、粒径が細かい程顕著となり、現像剤としての性能に影響が出て来る。例えば、トナーの摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、カブリの多い画像となったり、連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量が増加し初期時の画像品質を保持することが出来ない、などの欠点を有していた。

【 0 0 1 7 】 他 の 添 加 手 法 と し て は 、 ト ナ ー の 製 造 時 に 結 着 樹 脂 や 着 色 剤 と 共 に 、 あ ら か じ め 帯 電 補 助 剤 を 添 加 する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、また実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、また粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。またこの様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述の如く現像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ないなど帯電補助剤を使用するだけでは品質を十分満足するものが得られていないのが実情である。

【 0 0 1 8 】 さらに近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【 0 0 1 9 】 また、黒色トナーと異なりカラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【 0 0 2 0 】 また、特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

( 1 ) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることはないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶解に近い状態となる必要がある。

( 2 ) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

( 3 ) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分

光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【 0 0 2 1 】 このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【 0 0 2 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】 本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷現像用カラートナーを提供することにある。

【 0 0 2 3 】 即ち本研究の目的は温湿度等の環境に左右されにくく、つねに安定した摩擦帯電性を有する静電荷現像用カラートナーを提供することにある。

【 0 0 2 4 】 本研究のさらなる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷現像用カラートナーを提供することにある。

【 0 0 2 5 】

【 課題を解決するための手段及び作用 】 本発明の特徴とするところは、少なくとも着色剤含有樹脂粒子と外添剤からなるカラートナーにおいて、特定の表面処理を施したチタン微粒子を使用することにある。

【 0 0 2 6 】 本発明者らは、静電荷現像用カラートナーの帯電安定性について鋭意検討した結果、特に水系中において脂肪酸化合物を加水分解しながら表面処理を行ったチタン微粒子をトナー中に含有させることにより、帯電の安定化を促すと共に流動性の付与の点等においても極めて有効であることを見出したのである。

【 0 0 2 7 】 これらは、一般に知られている流動性向上剤としての疎水性シリカのみでは達成出来なかったものである。

【 0 0 2 8 】 その理由としては結着樹脂に用いられるポリエステル系樹脂からなるトナーが一般に温湿度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった背景の上で、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性を示すものであるのに対し、チタン微粒子はほぼ中性の帯電性であることに起因する。

【 0 0 2 9 】 従来より特開昭 6 0 - 1 3 6 7 5 5 号等で疎水性チタンを添加することが提案されているが、チタン微粒子は、本来表面活性がシリカ等に比べ小さく、疎水化は必ずしも十分に行われていなかった。また処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じ、流動性付与能が低下する等の弊害を生じ、帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。そのため、上記例では、シリカとの併用が提案されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】しかるに本発明は、水系中でチタン微粒子を機械的に一次粒径となる様分散しながら表面処理するため、気相中で処理するより粒子同士の合が生じにくく、また処理による粒子間の帯電反発作用が働き、チタン微粒子は、ほぼ一次粒子の状態で表面処理され流動性付与能が十分に得られることがわかった。

【 0 0 3 1 】この様なことから本発明においてチタン微粒子は、流動性付与の点からその粒径は 0. 0 1 ~ 0. 2  $\mu$  m、好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 1  $\mu$  m、疎水化度は高温下の放置安定性、低温下でのチャージアップ防止の点から 2 0 ~ 8 0 %、好ましくは 3 0 ~ 7 0 % が良い。

【 0 0 3 2 】粒径が 0. 2  $\mu$  m より大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果として、トナー飛散、カブリ等が生じてしまう。また 0. 0 1  $\mu$  m より小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は本発明に用いられる様なシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【 0 0 3 3 】また、疎水化度は 2 0 % より小さいと高温下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、また疎水化度が 8 0 % を超えるとチタン微粒子自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として、低温下でトナーのチャージアップ現象を生ずる。

【 0 0 3 4 】従来よりチタン微粒子を用いる場合、その中性な帯電特性によって帯電の安定化を図って来たが、先に述べた様に、環境間においては、諸条件により、帯電コントロールが難しい場合がありうるが、表面処理等を施したチタン微粒子においてもこの様なことが起こりうるのは、潜在的に結着樹脂の持つ、高温下での帯電量低下や、低温下でのチャージアップ要因を中和しきれていないことによるものと思われる。

【 0 0 3 5 】この様なことから、本発明においては、脂肪酸化合物を水系中で加水分解しながらチタン微粒子表面を処理することを特徴とする。

【 0 0 3 6 】なぜならば、ここでいう脂肪酸化合物は、それ自体ポジ帯電性が強く、低温下でのチャージアップ分を大幅に中和させるだけでなく、従来、チタン微粒子を用いた場合、流動性付与能と帯電安定は同時に満足しうるレベルに至らず、チタン微粒子の他にさらに中和作用を生ずる樹脂粒子等を含有させていたが、本発明に係る表面処理を行なえば、チタン微粒子のみを含有させることにより、流動性付与と同時に帯電安定性を同時に満足することが可能となる。

【 0 0 3 7 】本発明においては、上記の様な性能を確実に発揮し、安定な帯電特性を有するために、脂肪酸化合物で処理されたチタン微粒子は、トナーに対して 0. 5 ~ 1. 0 重量%含有させることが好ましい。

【 0 0 3 8 】また、本発明に用いられる脂肪酸化合物としては、ステアリン酸化合物、オレイン酸化合物、パル

ミチン酸化合物、ラウリン酸化合物、モンタン酸化合物等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】本発明に係るトナーには、さらに荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えば *tert*-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 8 重量部添加するのが良い。

【 0 0 4 0 】本発明に係るトナーとキャリアを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2 ~ 1 0 重量%、好ましくは 3 ~ 9 重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が 2 重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、1 0 重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【 0 0 4 1 】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ロードミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHP フィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 2 重量部以下であり、好ましくは 0. 5 ~ 9 重量部である。

【 0 0 4 2 】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、或いは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）等がある。

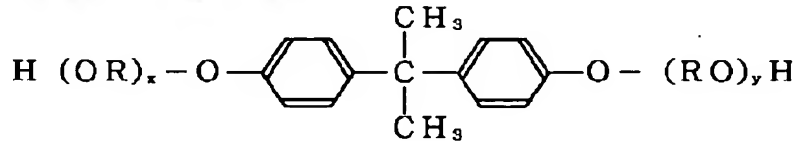
【 0 0 4 3 】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或いは結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【 0 0 4 4 】本発明のトナーに使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

【 0 0 4 5 】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹

脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0046】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合本発明の効果は絶大である。即ち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、力



(式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0049】本発明のトナーを2成分現像剤に使用する場合、キャリア表面への被覆樹脂としては電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。この場合、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸(又はそのエステル)単量体及びメタクリル酸(又はそのエステル)単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5~70重量%とすることが好ましい。

【0050】また、使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、α-メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー(アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー)などがあり、メタクリル酸エステルモノマー(メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー)などがある。

【0051】本発明に使用されるキャリア芯材(磁性粒子)としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等

ラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0047】特に、次式

【0048】

【化1】

の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。また、その製造方法として特別な制約はない。好ましくは金属組成比が5~20:5~20:30~80(重量比)のフェライトキャリアを98重量%以上含有するものである。

【0052】以下に本発明の測定法について述べる。

(1) 摩擦帯電量測定

20 測定法を図面を用いて詳述する。

【0053】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:19の混合物、また外添剤の場合には、1:99の混合物を50~100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約10~40秒間手で振盪し、該混合物(現像剤)約0.5~1.5gを入れ金属製のフタ4をする。この時の測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub>(g)とする。次に、吸引機1(測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC(μF)とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの摩擦帯電量(μc/g)は下式の如く計算される。

40 【0054】トナーの摩擦帯電量(μc/g)=C×V/(W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>)

(但し、測定条件は23℃、60%RHとする。)また測定に用いるキャリアは250メッシュパス、350メッシュオンのキャリア粒子が70~90重量%有する本発明のコートフェライトキャリアを使用する。

(2) トナーの粒度分布の測定方法

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

50 【0055】即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-11型(コールター社製)を用い、個数分

布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びC X-1 パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-11型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて、個数を基準として2~40μmの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

### (3) チタン微粒子の粒度測定方法

#### 装置

測定装置としてコールターカウンターN4型及び分散用超音波発生機として（株）トミー精工UD-200型を使用する。

#### 方法

微量の界面活性剤を加えた蒸留水30~50ml中に適量の試料を投入し、上記超音波発生機を用いて出力2~6で2~5分間程度分散させる。試料の分散した懸濁液をセルに移し、気泡が抜けるのを待って、あらかじめ測定温度を50℃に設定しておいた上記コールターカウンターにセットする。試料を定温にするため10~20分経過した後測定を開始し、体積平均粒度分布を求める。

### (4) 疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有するチタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0056】処理されたチタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットからチタンの全量が潤滑されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点はチタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

### 【0057】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げる。実施例中の「部」、「%」は全て重量部、重量%を示す。

### 【0058】チタン微粒子の合成例

#### 合成例-1

親水性チタン微粒子を用い水系中で攪拌混合しながら、

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合

100部

して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

4部

ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体

2部

上記化合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを

処理剤としてステアリン酸ナトリウムをチタン微粒子の20%となる様に添加、混合し、乾燥、解砕して疎水化度50%のチタン微粒子を得た。

### 【0059】

粒径 0.05μm, BET 95m<sup>2</sup>/g

帯電量 +21μc/g

#### 合成例-2

親水性チタン微粒子を用いステアリン酸アルミニウム20%で処理する以外は同様にして疎水化度60%のチタン微粒子を得た。

### 【0060】

粒径 0.05μm, BET 80m<sup>2</sup>/g

帯電量 +32μc/g

#### 合成例-3

親水性チタン微粒子を用いラウリン酸亜鉛10%で処理する以外は同様にして疎水化度40%のチタン微粒子を得た。

### 【0061】

粒径 0.15μm, BET 90m<sup>2</sup>/g

帯電量 +11μc/g

#### 合成例-4

親水性チタン微粒子を用いオレイン酸アルミニウム20%で処理する以外は同様にして疎水化度60%のチタン微粒子を得た。

### 【0062】

粒径 0.10μm, BET 85m<sup>2</sup>/g

帯電量 +13μc/g

#### 合成例-5

親水性チタン微粒子を用いイソプロピルアルコール30%で処理する以外は同様にして疎水化度90%のチタン微粒子を得た。

### 【0063】

粒径 0.05μm, BET 90m<sup>2</sup>/g

帯電量 -5.7μc/g

#### 合成例-6

合成例-1において粒径の大きい親水性チタン微粒子を使用する以外は同様にして疎水化度50%のチタン微粒子を得た。

### 【0064】

粒径 0.34μm, BET 23m<sup>2</sup>/g

帯電量 -4.4μc/g

### 実施例1

トナーの製造例

上記化合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに得られた

微粉碎物を分級して本発明の粒度分布となるように2～10 $\mu\text{m}$ を選択し着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0065】上記着色剤含有樹脂粒子100部に合成例-1のチタン微粒子を1.0部添加してシアントナーとした。

【0066】このシアントナー5部に対してメチルメタクリレート75%、ブチルアクリレート25%からなる共重合体を重量平均粒径45 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 以下4.2%、35～40 $\mu\text{m}$ 9.5%、34 $\mu\text{m}$ 以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

【0067】この現像剤を用いて、市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー500キヤノン製）にて

現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出したところ、得られた画像は1.51と高く、カブリもない鮮明なものであった。以後、さらに10,000枚のコピーを行ったが、その間の濃度変動は0.12と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。

【0068】また20℃/10%下、30℃/80%下での画出し結果をまとめて表1に示す。

【0069】実施例2～4、比較例1～3

10 着色剤含有樹脂粒子に外添剤を変えて外添して実施例1同様に画出した結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	合成例	画像濃度			放置特性	耐久特性
		20℃/10%	23℃/65%	30℃/80%		
実施例1	1	1.48～1.53	1.55～1.61	1.51～1.53	◎	◎
2	2	1.45～1.55	1.51～1.54	1.48～1.62	◎	◎
3	3	1.47～1.50	1.43～1.52	1.52～1.57	○	◎
4	4	1.39～1.48	1.48～1.60	1.50～1.59	○	◎
比較例1	5	—	1.53～1.70	—	◎	△×
2	6	—	1.44～1.47	—	○	×
3	未処理品	—	1.24～1.46	—	×	△×

【0071】

【発明の効果】以上のように本発明のトナーを用いると、種々の環境において長期にわたって安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。

【符号の説明】

1 吸引機

2 測定容器

3 導電性スクリーン

4 フタ

5 真空計

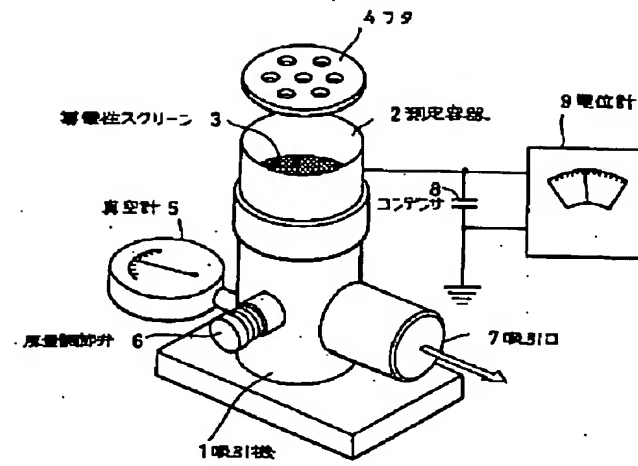
6 風量調節弁

7 吸引口

8 コンデンサー

9 電位計

【 図 1 】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066607

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

---

**(51)Int.Cl.** G03G 9/08

---

**(21)Application number :** 03-257197**(71)Applicant :** CANON INC**(22)Date of filing :** 10.09.1991**(72)Inventor :** FUJITA RYOICHI  
OKADO KENJI

---

**(54) TONER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a stable picture image density and picture having a high quality for long period by allowing to contain specified titanium fine particulates.

**CONSTITUTION:** In a color toner consisting at least resin particles with colorant and addition agent, a degree of conversion to hydrophobicity is to be 20-80 %, particle diameter is to be 0.01-0.2 $\mu$ m and is to contain titanium fine particulate treated at the surface in hydrolysing an oxidized fat. Also when a titanium particulate are electrostatically charged by friction with iron powder, it is preferable to be charged in reversed polarity to the toner. As the titanium particulates are thus treated at the surface in dispersing in an aqueous system so as to mechanically make primary particulate diameter, it hardly generate combining between particulates than in gaseous phase and repulsive function in charging by the treatment act on, and the titanium fine particulates are treated at the surface at the state of the primary particulates and flowability granting ability can be enough obtained.

---

**LEGAL STATUS****[Date of request for examination]** 14.08.1998**[Date of sending the examiner's decision of rejection]****[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]****[Date of final disposal for application]****[Patent number]** 3168347**[Date of registration]** 16.03.2001**[Number of appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of extinction of right]**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner characterized by containing the titanium particle by which whenever [ hydrophobing ] was 20 - 80%, particle size was 0.01-0.2 micrometers, and surface preparation was carried out while hydrolyzing the fatty-acid compound in the drainage system.

[Claim 2] It is the toner according to claim 1 characterized by charging a toner in reversed polarity when carrying out frictional electrification of the titanium particle to iron powder.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the color developer for dry type electrophotography for developing the electrostatic-charge image in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is common knowledge conventionally to form and develop an image on the front face of a photoconduction ingredient with an electrostatic means.

[0003] namely, \*\*\*\* which generally uses the photoconductivity matter, forms an electric latent image on a photoconductor with various means, and is called a toner subsequently to this latent-image top although the approach of a large number, such as a U.S. Pat. No. 2,297,691 description, JP,42-23910,B, and JP,43-24748,B, is learned -- the toner image equivalent to an electrostatic latent image is formed by making the electroscopic ingredient ground minutely adhere.

[0004] Subsequently, after imprinting a toner to the image support surface like paper if needed, it is established with heating, application of pressure, or a solvent steam, and a duplication is obtained. Moreover, when it has the process which imprints a toner image, the process for usually removing a residual toner is established.

[0005] The powder cloud method the development approach which visualizes an electric latent image using a toner is indicated by for example, the U.S. Pat. No. 2,221,776 description, the cascade developing-negatives method indicated by the 2,618,552 description, the magnetic brush method indicated by the 2,874,063 description, the approach using the conductive magnetism toner indicated by the 3,909,258 description, etc. are learned.

[0006] Generally as a toner applied to these developing-negatives methods, what carried out pulverization of the coloring agent after mixed distribution is used for thermoplastics. As thermoplastics, although polystyrene system resin is the most common, polyester system resin, epoxy system resin, acrylic resin, urethane system resin, etc. are used. As a coloring agent, carbon black is used most widely, and when it is a magnetic toner, many magnetic black powder of an iron-oxide system is used. Furthermore, in the case of the method using a binary system developer, it is usually mixed with carrier particles, such as a glass bead and iron powder, and these toners are used.

[0007] Heat, a pressure, etc. are eternally fixed to the toner image formed on the last copy image formation members, such as paper, using the developing-negatives method shown above on a base material. Conventionally, many things which depend this fixation process on heat are adopted.

[0008] Moreover, when it has the process which imprints a toner image, the process for removing the toner of the remainder on a photoconductor is usually established.

[0009] In recent years, in a copying machine etc., the expansion to the full color copy from a mono-color copy is progressing quickly, and examination and utilization of 2 color color copying machine or a full colour copying machine are also made greatly. The "Society of Electrophotography of Japan" Vol 22, No.1 (1983) and "Society of Electrophotography of Japan" Vol There is also a report of color repeatability and a tone reproduction like 25, No.1, and P52 (1986).

[0010] However, the full color electrophotography image by which current utilization is carried out for people who looked at the color picture which is not promptly contrasted with thing like television, a photograph, and a color print, and was processed more beautifully than thing, and got used must necessarily have been satisfied.

[0011] The color picture formation by the full color xerography reproduces all colors using the yellow which is generally the three primary colors, a Magenta, and the color toner of three colors of cyanogen.

[0012] The approach makes an electrostatic latent image form on a photoconduction layer through the color-separation light transmission filter which has the relation of the color and the complementary color of a toner in the light from a

manuscript first, and, subsequently makes a toner hold to a base material through development and an imprint process. After piling up a toner on the same base material, doubling a multiple-times deed and registration for this process one by one, the last full color image is obtained by one fixation.

[0013] Thus, in the case of the development method of binary system which is used in many cases when obtaining a clear full color image, a developer needs for the frictional electrification nature of the toner which becomes settled mainly with relation with a carrier to be good, in order to make it a toner charged in the necessary amount of electrifications, and an electrification polarity, to develop an electrostatic image using electrostatic attraction and to obtain [ therefore ] a good visible image by friction with a carrier.

[0014] Many researches are made that amelioration of the binder used as a parent etc. should attain the frictional electrification nature which was excellent in all in all the ingredients that constitute a developer to the problems above today to the examination pan of a charge control agent and a fluid grant agent added to retrieval of a carrier core agent and a carrier coat agent, optimization of the amount of coats, or a toner.

[0015] For example, as a technique which adds the electrification adjuvant like an electrification nature particle to a toner, the technique of obtaining the frictional electrification nature which added the fluorine content compound for a toner and the resin impalpable powder of reversed polarity to JP,61-160760,A again at the developer, respectively, and was stabilized is proposed by JP,52-32256,B and JP,56-64352,A, and development of many electrification adjuvants is performed to them even today.

[0016] Many things are devised as the technique of furthermore adding the electrification adjuvant like the above. For example, the technique made to adhere to a toner particle front face according to electrostatic force or Van der Waals force of a toner particle and an electrification adjuvant etc. is common, and churning, a mixer, etc. are used. However, it is not easy to make homogeneity distribute an additive on a toner particle front face in this technique, and it is difficult to avoid existence of the additive with which the additive comrade would become with the aggregate by un-adhering at the toner particle, and would be in the so-called free state. This inclination becomes so remarkable that particle size is so fine that the specific resistance of an electrification adjuvant is large, and effect comes out for the engine performance as a developer. For example, the amount of frictional electrifications of a toner became unstable, and image concentration was not fixed, and when it became an image with much fogging or the continuation copy etc. was performed, the content of an electrification adjuvant changed and it had the fault of being unable to hold image quality at the time of the first stage.

[0017] As other addition technique, there is the technique of adding an electrification adjuvant beforehand with binding resin and a coloring agent at the time of manufacture of a toner. However, control of the addition of an electrification adjuvant, the variance to a front face, etc. is not easy for the electrification adjuvant or electrification control agent which it is the things near the toner particle front face that equalization of an electrification control agent is not easy and to contribute to electrification nature substantially, and exist in the interior of a particle in order not to contribute to electrification nature. Moreover, the actual condition is that what satisfies quality enough is not obtained only by using an electrification adjuvant -- also in the toner obtained by such technique, the amount of frictional electrifications of a toner is unstable, and what satisfies a developer property like the above-mentioned cannot be obtained easily.

[0018] We are in the inclination for the surface area per unit weight to increase if particle size becomes fine, although the attempt in which the demand of the high definition of recent years and a copying machine and high-definition-izing is furthermore increasing in the commercial scene, particle size of a toner will be made fine in the technical field concerned, and high-definition colorization will be attained is made, and for band quantity of electricity of a toner to become large, and are just going to be anxious about image \*\*\*\*\* and durable degradation. In addition, since band quantity of electricity of a toner is large, the adhesion force of toners is strong, a fluidity falls, and a problem arises in the TORIBO grant to the stability and the makeup toner of toner makeup.

[0019] Moreover, since neither the magnetic substance nor conductive matter, such as carbon black, are included [ unlike a black toner ] in the case of a color toner, it is in the inclination for there to be no part which leaks electrification and for band quantity of electricity to become large generally. This inclination is remarkable by the time of using a polyester system binder especially with the high electrification engine performance.

[0020] Moreover, especially in the color toner, a property as shown below is desired strongly.

- (1) The fixed toner needs to be in the condition almost near perfect melting to the extent that the form of a toner particle cannot be distinguished so that it may reflect irregularly to light and color reproduction may not be barred.
- (2) It must be the coloring toner which has the transparency which does not bar the toner layer of a different color tone under the toner layer.
- (3) Each toner to constitute must have the hue and the part light reflex property of maintaining balance, and sufficient saturation.

[0021] Although the examination about much binding resin is made from such a viewpoint, the toner with which it is still satisfied of all the above-mentioned properties is not developed. although many resin of a polyester system is used as binding resin for colors in the technical field concerned today, generally the toner which consists of polyester system resin tends to be influenced of temperature and humidity, problems, such as the excess[ under damp ] amount of electrifications and lack of the amount of electrifications under highly humid, arise, and development of the color toner which has the amount of electrifications stabilized also in the extensive environment is made into pressing need.

[0022]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the color toner for electrostatic-charge development which solved the trouble like \*\*\*\*.

[0023] That is, it is in the object of this research offering the color toner for electrostatic-charge development which has the frictional electrification nature which could not be easily influenced by environments, such as temperature and humidity, and was always stabilized.

[0024] The further object of this research is to offer the color toner for electrostatic-charge development which has a clear image property without fogging, and was excellent in durable stability.

[0025]

[Means for Solving the Problem and its Function] The place by which it is characterized [ of this invention ] is in the color toner which consists of a coloring agent content resin particle and an external additive at least to use the titanium particle which performed specific surface preparation.

[0026] this invention persons found out the very effective thing also in the point of fluid grant etc. while urging stabilization of electrification by making the titanium particle which performed surface preparation contain in a toner, hydrolyzing a fatty-acid compound in a drainage system as a result of examining wholeheartedly the electrification stability of the color toner for electrostatic-charge development.

[0027] These cannot be attained only by the hydrophobic silica as a flow improver generally known.

[0028] generally the toner which consists of polyester system resin used for binding resin as the reason tends to be influenced of temperature and humidity, and it originates in a titanium particle being almost neutral electrification nature to a silica particle being what shows negative electrification nature strong in itself on backgrounds, such as the excess[ under damp ] amount of electrifications, and lack of the amount of electrifications under highly humid.

[0029] Although adding hydrophobic titanium by JP,60-136755,A etc. conventionally was proposed, originally the titanium particle had small surface activity compared with the silica etc., and hydrophobing was not necessarily performed fully. Moreover, although surely whenever [ hydrophobing ] went up when a processing agent etc. was used so much or the processing agent of high viscosity etc. was used, coalescence of particles etc. arose, the evil of fluid grant ability falling was produced, and stabilization of electrification and coexistence of fluid grant were not necessarily attained. Therefore, concomitant use with a silica is proposed in the above-mentioned example.

[0030] However, it turned out are hard to produce coalescence of particles and the electrification repulsion between the particles by processing works, surface treatment of the titanium particle is carried out in the state of the first [ about ] particle, and fluid grant ability is fully obtained rather than having processed this invention in a gaseous phase, in order [ which serves as primary particle size mechanically in a titanium particle in a drainage system ] to carry out surface treatment, carrying out appearance distribution.

[0031] Whenever [ 0.01-0.1 micrometer and hydrophobing ] is [ the particle size ] preferably [ 0.01-0.2-micrometer 30 - 70% of ] good [ a titanium particle / from the point of fluid grant ] in this invention, since it is such 20 to 80% preferably from the neglect stability under highly humid, and the point of the charge-up prevention under damp.

[0032] If particle size is larger than 0.2 micrometers, toner electrification by the fluid defect will become uneven, and toner scattering, fogging, etc. will arise as a result. Moreover, if smaller than 0.01 micrometers, it will become that it is easy to be embedded on a toner front face, and toner degradation will arise early, and endurance will fall to reverse. This inclination is more remarkable in a color toner of the Sharp melt nature which is used for this invention.

[0033] Moreover, the own electrification control of a titanium particle will become difficult, and whenever [ hydrophobing ] will produce the charge-up phenomenon of a toner under damp as a result, if the amount lowering of electrifications by the long-term neglect under highly humid is large when smaller than 20%, the device of acceleration of electrification by the hard side is needed, and it becomes complication of equipment and whenever [ hydrophobing ] exceeds 80%.

[0034] When using a titanium particle conventionally, although drawing came, stabilization of electrification with the neutrality electrification property To the appearance described previously, between environments, although electrification control may be difficult, according to terms and conditions It is considered to be because for the charge-up factor under damp not to be neutralized [ the amount lowering of electrifications under / which binding resin has

potentially / highly humid, and ] that such a thing may happen also in the titanium particle which performed surface preparation etc.

[0035] Since it is such, in this invention, it is characterized by processing a titanium particle front face, hydrolyzing a fatty-acid compound in a drainage system.

[0036] Because, a fatty-acid compound here has strong positive electrification nature in itself. Although the resin particle which fluid grant ability and electrification stability do not result in the level which may be satisfied simultaneously, but it not only neutralizes a part for the charge up under damp substantially, but produces the counteraction other than a titanium particle further when a titanium particle is used conventionally was made to contain If surface preparation concerning this invention is performed, it will become possible by making only a titanium particle contain to be simultaneously satisfied with fluid grant and coincidence of electrification stability.

[0037] In this invention, since the above engine performance is demonstrated certainly and it has a stable electrification property, as for the titanium particle processed with the fatty-acid compound, it is desirable to make it contain 0.5 to 1.0% of the weight to a toner.

[0038] Moreover, as a fatty-acid compound used for this invention, a stearin acid compound, an oleic acid compound, a palmitic-acid compound, a lauric-acid compound, a montanoic acid compound, etc. are mentioned.

[0039] In order to stabilize an electrification property further, an electrification control agent may be blended with the toner concerning this invention. The electrification control agent of the colorlessness which does not affect the color tone of a toner in that case, or light color is desirable. As a negative electrification control agent in that case, the organometallic complex like the metal complex (for example, the chromium complex or zinc complex of a G tert-butyl salicylic acid) of for example, an alkylation salicylic acid is mentioned. When blending a negative electrification control agent with a toner, it is good 0.1 - 10 weight section and to carry out 0.5-8 weight section addition preferably to the binding resin 100 weight section.

[0040] When mixing the toner and carrier concerning this invention and preparing a two component developer, if the mixed ratio is preferably carried out to 3 - 9% of the weight two to 10% of the weight as toner concentration in a developer, a usually good result will be obtained. It becomes at 2 or less % of the weight, image concentration is low, and impossible to use toner concentration, when 10 % of the weight is exceeded, fogging and scattering inside the plane are made to increase, and it is shorter \*\* about the useful life longevity of a developer.

[0041] As a coloring agent used for this invention, well-known stain pigment, for example, copper phthalocyanine blue, INDIA Indanthrene blue, peacock blue, Permanent Red, Lake Red, rhodamine lake, Hansa yellow, permanent yellow, and benzine yellow etc. can be used widely. As sensitively reflected to the permeability of an OHP film as the content, it is below 12 weight sections to the binding resin 100 weight section, and it is 0.5 - 9 weight section preferably.

[0042] Although an additive may be mixed to the toner of this invention in the range which does not spoil the property of a toner if needed, as such an additive, there are Teflon, zinc stearate, lubricant like polyvinylidene fluoride, or fixation assistants (for example, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, etc.), for example.

[0043] After kneading a component well with heat kneading machines, such as a hot calender roll, a kneader, and an extruder, in manufacture of the toner of this invention, How to acquire by carrying out spray drying, after distributing ingredients, such as a coloring agent, in mechanical grinding, the approach of acquiring by the classification, or a binding resin solution, Or after mixing a predetermined ingredient to the monomer which should constitute binding resin, each approach, such as a polymerization toner manufacturing method which obtains a toner, is applicable by carrying out the polymerization of this emulsification suspension.

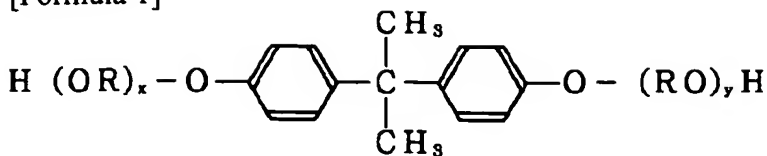
[0044] As binding matter used for the toner of this invention, various kinds of ingredient resin conventionally known as toner binding resin for electrophotography is used.

[0045] For example, they are styrene system copolymers, such as polystyrene, a styrene butadiene copolymer, and a styrene acrylic copolymer, polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene system copolymer like an ethylene-vinylalcohol copolymer, phenol system resin, epoxy system resin, acrylic phthalate resin, polyamide resin, polyester resin, maleic-acid system resin, etc. Moreover, especially as for the manufacture approach etc., neither of the resin is restrained.

[0046] In these resin, the field copies-bound-together-in-one-volume effect of the invention using the high polyester system resin of especially negative electrification ability is greatest. That is, while polyester system resin is excellent in fixable and fits the color toner, electrification tends to become [ negative electrification ability ] strong excessively, but if polyester resin is used for the configuration of this invention, evil will improve and the outstanding toner will be obtained.

[0047] Especially, it is a degree type [0048].

[Formula 1]



(-- for the inside R of a formula, it is ethylene or a propylene radical, and x and y are one or more integers, respectively, and the average values of x+y are 2-10.) -- since it has a melting property with the sharp polyester resin which used the bisphenol derivative or substitution product represent as the diol component, and carried out co-condensation polymerization of the carboxylic acid components (for example, a fumaric acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a phthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid) which consist of the carboxylic acid, its acid anhydride, or its low-grade alkyl ester more than divalent, it is more desirable.

[0049] Although electric insulation resin is used as coat resin on the front face of a carrier when using the toner of this invention for 2 component developer, it is suitably chosen with a toner ingredient and a carrier core material ingredient. In this case, in order to improve an adhesive property with a carrier core material front face, it is required to contain at least a kind of monomer chosen from an acrylic-acid (or that ester) monomer and a methacrylic-acid (or that ester) monomer at least. When the high polyester resin particle of negative electrification ability is used especially as a toner ingredient, it is desirable to use electrification as a copolymer with a styrene system monomer further in order to be stabilized, and it is desirable to make the copolymerization weight ratio of a styrene system monomer into 5 - 70 % of the weight.

[0050] moreover, as a monomer for coat resin of the carrier core material which can be used As a styrene system monomer, for example A styrene monomer, a chloro styrene monomer, There are an alpha-methyl-styrene monomer, a styrene-chloro styrene monomer, etc. as an acrylic monomer for example, an acrylic ester monomer (a methyl-acrylate monomer and an ethyl-acrylate monomer --) A butyl acrylate monomer, an acrylic-acid octyl monomer, an acrylic-acid phenyl monomer, There is an acrylic-acid 2 ethylhexyl monomer etc. and there is a methacrylic ester monomer (a methyl-methacrylate monomer, an ethyl methacrylate monomer, a methacrylic-acid butyl monomer, methacrylic-acid phenyl monomer) etc.

[0051] As a carrier core material (magnetic particle) used for this invention, metals and those alloys, or oxides, such as the iron which is not oxidized [ scaling or ], nickel, copper, zinc, cobalt, manganese, chromium, and rare earth, etc. can be used, for example. Moreover, there is no constraint special as the manufacture approach. A metal presentation ratio contains the ferrite carrier of 5-20:5-20:30-80 (weight ratio) 98% of the weight or more preferably.

[0052] The measuring method of this invention is described below.

(1) Explain the amount measurement measuring method of frictional electrifications in full detail using a drawing.

[0053] Drawing 1 is the explanatory view of the equipment which measures the amount of TORIBO charges of a toner. First, in the case of the mixture of the weight ratio 1:19 of the toner which is going to measure the amount of frictional electrifications in the metal measurement container 2 which has the screen 3 of 500 meshes in a bottom, and a carrier, and an external additive, the mixture of 1:99 is put into the bottle made from the polyethylene of 50-100ml capacity, it shakes by the hand for about 10 - 40 seconds, about 0.5-1.5g (developer) of these mixture is put in, and it covers with the metal free wheel plate 4. It is \*\*\*\* W1 about the weight of the measurement container 2 whole at this time. It is referred to as (g). Next, in the attraction machine 1 (the part which touches the measurement container 2 is an insulator at least), it draws in from the attraction opening 7, the air-capacity control valve 6 is adjusted, and the pressure of a vacuum gage 5 is set to 250mmAq(s). In this condition, attraction is performed for 2 minutes sufficiently preferably, and attraction clearance of the toner is carried out. Potential of the electrometer 9 at this time is set to V (bolt). 8 is a capacitor and sets capacity to C (micro F) here. Moreover, it is \*\*\*\* W2 about the weight of the whole measurement container after attraction. It is referred to as (g). The amount of frictional electrifications of this toner (muc/g) is calculated like a bottom type.

[0054] Amount of frictional electrifications (muc/g) =  $C \times V / \text{of a toner} (W1 - W2)$

(However, a Measuring condition is set to 23 degrees C and 60%RH.) The carrier used for measurement again uses the coat ferrite carrier of this invention which the carrier particle of 250-mesh pass and 350-mesh-on has 70 to 90% of the weight.

(2) Although the particle size distribution of the measuring method toner of the particle size distribution of a toner could be measured by various approaches, in this invention, it carried out using the Coulter counter.

[0055] That is, the interface (product made from the department machine of a day) and CX-1 personal computer (Canon make) which output number distribution and volume distribution are connected using a Coulter counter TA-II mold

(coal tar company make) as a measuring device, and the electrolytic solution prepares a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. as a measuring method -- the inside of 100-150ml of said electrolysis water solutions -- as a dispersant -- a surface active agent -- 0.1-5ml of alkylbenzene sulfonates is added preferably, and 2-20mg of test portions is added further. The electrolytic solution which suspended the sample calculated the value which performs distributed processing for about 1 - 3 minutes with an ultrasonic distribution vessel, and measures the particle size distribution of a 2-40-micrometer particle on the basis of the number with said Coulter counter TA-II mold, using 100-micrometer aperture as aperture, and is applied to this invention.

(3) Use Tommy Elaborate UD-200 mold as a grain-size measuring method equipment measuring device of a titanium particle as Coulter counter N4 mold and an ultrasonic generating machine for distribution.

The sample of optimum dose is supplied in 30-50ml of distilled water which added the surfactant of an approach minute amount, and grade distribution is carried out for 2 - 5 minutes with outputs 2-6 using the above-mentioned ultrasonic generating machine. The suspension which the sample distributed is moved to a cel, and it waits for air bubbles to fall out, and sets to the above-mentioned Coulter counter which set measurement temperature as 50 degrees C beforehand. In order to make a sample into constant temperature, after 10 to 20 minutes pass, measurement is started, and volume average particle size distribution are searched for.

(4) A measurement methanol titration trial is experimental testing which checks whenever [ hydrophobing / of the titanium pulverized coal which has the front face by which hydrophobing was carried out ] whenever [ hydrophobing ]. [0056] In order to evaluate whenever [ hydrophobing / of the processed titanium pulverized coal ], "a methanol titration trial" specified in this description is performed as following. 0.2g of sample offering titanium pulverized coal is added in 50ml of water in an Erlenmeyer flask with a capacity of 250ml. A methanol is titrated until humidity of the whole quantity of titanium is carried out from view let. Under the present circumstances, the solution in a flask is always agitated with a magnetic stirrer. The terminal point is observed when the whole quantity of titanium pulverized coal suspends in a liquid, and whenever [ hydrophobing ] is expressed as a percentage of the methanol at the time of arriving at a terminal point, and the methanol in the liquefied mixture of water.

[0057]

[Example] The example of this invention is given to below. Weight section and weight % is shown the "section" in an example, and all"%."

[0058] Carrying out churning mixing in a drainage system using the example of synthetic example composition-1 hydrophilic-property titanium particle of a titanium particle, it added and mixed, as a processing agent, it dried and the sodium stearate was cracked so that it might become 20% of a titanium particle, and 50% of titanium particle was obtained whenever [ hydrophobing ].

[0059]

Particle size 0.05 micrometers BET 95m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications 60% of titanium particle was similarly obtained whenever [ hydrophobing ] except processing at 20% of aluminum stearates using an example of +21microc/g composition-2 hydrophilic-property titanium particle.

[0060]

Particle size 0.05 micrometers BET 80m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications 40% of titanium particle was similarly obtained whenever [ hydrophobing ] except processing with 10% of lauric-acid zinc using an example of +32microc/g composition-3 hydrophilic-property titanium particle.

[0061]

Particle size 0.15 micrometers BET 90m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications 60% of titanium particle was similarly obtained whenever [ hydrophobing ] except processing at 20% of aluminium oleates using an example of +11microc/g composition-4 hydrophilic-property titanium particle.

[0062]

Particle size 0.10 micrometers BET 85m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications 90% of titanium particle was similarly obtained whenever [ hydrophobing ] except processing at isopropyl alcohol 30% using an example of +13microc/g composition-5 hydrophilic-property titanium particle.

[0063]

Particle size 0.05 micrometers BET 90m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications 50% of titanium particle was similarly obtained whenever [ hydrophobing ] except using a hydrophilic titanium particle with a large particle size in the example -1 of example of -5.7microc/g composition-6 composition.

[0064]

Particle size 0.34 micrometers BET 23m<sup>2</sup> / the amount of g electrifications Example of manufacture of -4.4microc/g example 1 toner A propoxy-ized bisphenol and a fumaric acid Condensation The 100 sections Polyester resin which

were obtained by carrying out Phthalocyanine pigment The four sections The chromium complex of a G tert-butyl salicylic acid The Henschel mixer performed preliminary mixing enough, melting kneading was carried out with the biaxial extruder, and coarse grinding of the 2 section above-mentioned compound was carried out to about about 1-2mm using the hammer mill after cooling, and, subsequently it was pulverized with the pulverizer by the air jet method. 2-10 micrometers was chosen and the coloring agent content resin particle was obtained so that the pulverizing object furthermore obtained might be classified and it might become the particle size distribution of this invention.

[0065] The titanium particle of the synthetic example -1 was added the 1.0 sections in the coloring agent content resin particle 100 above-mentioned section, and it considered as the cyanogen toner.

[0066] To this cyanogen toner 5 section, methyl methacrylate 75%, the carrier with which the Cu-Zn-Fe system ferrite carrier which has the weighted mean particle size of 45 micrometers and 4.2% 35 micrometers or less, 35-40-micrometer 9.5%, and 34-micrometer or more 0.2% of particle size distribution for the copolymer which consists of butyl acrylate 25% was coated 0.5% was mixed so that it might become the total amount 100 section, and it considered as the developer.

[0067] When development contrast was set as 300V with the commercial regular paper color copying machine (color laser KOPIA 500 Canon make) and it \*\*\*\*(ed) under 23 degrees C / 65% using this developer, the obtained image was as expensive as 1.51 and was a clear thing which fogging does not have, either. Henceforth, although 10,000 more copies were performed, concentration fluctuation in the meantime was as small as 0.12, and what also has fogging and clearness equivalent to the first stage was obtained.

[0068] moreover, under [ under 20 degrees C / 10%, and 30 degrees C / 80% ] -- it \*\*\*\*, a result is summarized and it is shown in a table 1.

[0069] The result of having changed the external additive into examples 2-4, the example 1 of a comparison - 3 coloring-agent content resin particle, having \*(ed) outside, and having \*\*\*\*(ed) like the example 1 is shown in a table 1.

[0070]

[A table 1]

	合成例	画像濃度			放置 特性	耐久 特性
		20℃／10％	23℃／65％	30℃／80％		
実施例 1	1	1.48～1.53	1.55～1.61	1.51～1.53	◎	◎
2	2	1.45～1.55	1.51～1.54	1.48～1.62	◎	◎
3	3	1.47～1.50	1.43～1.52	1.52～1.57	○	◎
4	4	1.39～1.48	1.48～1.60	1.50～1.59	○	◎
比較例 1	5	—	1.53～1.70	—	◎	△×
2	6	—	1.44～1.47	—	○	×
3	未処理品	—	1.24～1.46	—	×	△×

[0071]

[Effect of the Invention] If the toner of this invention is used as mentioned above, the image concentration stabilized over the long period of time in various environments and a high-definition image can be offered.

[Translation done.]

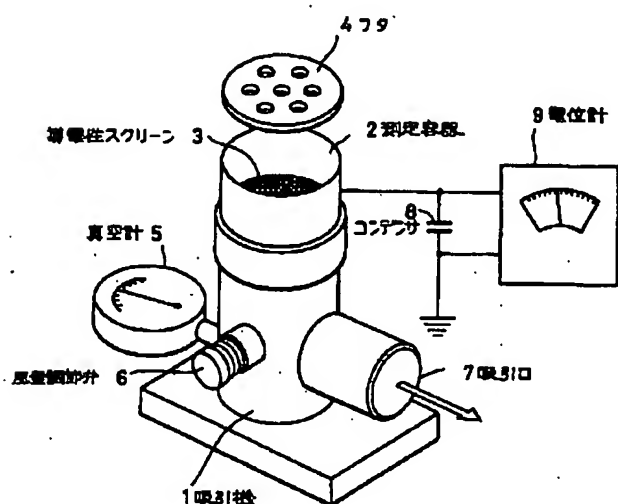
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]